

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-48707

(43) 公開日 平成8年(1996)2月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/48	M F C			
// C 0 7 F 1/02		7457-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平7-200556

(22) 出願日 平成7年(1995)7月13日

(31) 優先権主張番号 2 7 6 3 6 2

(32) 優先日 1994年7月18日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 ジェイムズ・イー・ホール

アメリカ合衆国オハイオ州44260モガド

ア・ボーテイジラインロード1929

(72) 発明者 デイビッド・エフ・ローソン

アメリカ合衆国オハイオ州44685ユニオン

タウン・ガーデンレイノースウエスト

11621

(72) 発明者 トーマス・エイ・アントコウイアク

アメリカ合衆国オハイオ州44270リットマ

ン・メノナイトロード9916

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

(54) 【発明の名称】 低下したヒステリシスを示すエラストマー類と製品およびそれらの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 第二アミンを含んでいる複素環式環 (a) とジイソプロピルベンゼン (b) との反応生成物 (2) と有機リチウム化合物 (1) との反応生成物を用いて生じさせたアニオン開始剤系をアニオン重合の開始で用いることで、ポリマー鎖の頭部に組み込まれた複素環式官能部位を有するエラストマー状ポリマーを製造する。低下したヒステリシスを示す官能化されたポリマー類およびエラストマー状ゴム類を製造する方法も提供する。

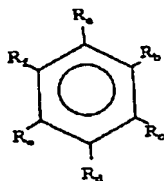
【効果】 これらのポリマー類をコンパンド化すると、これらのコンパンドは、通常に製造されたポリマー類と比較して低下したヒステリシスを示す。

1

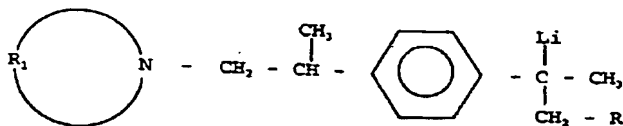
【特許請求の範囲】

【請求項1】 アニオン開始剤を触媒有効量で存在させて30から100重量%の量のジエンモノマーと0から70重量%の量のビニル芳香族炭化水素モノマーとを非プロトン溶媒中で重合させることを含む、低下したヒステリシスを示すポリマー類の製造方法において、該アニオン開始剤が、式：

【化1】



【式中、 R_a-R_f 基の2つはイソプロペニルであり、そ*



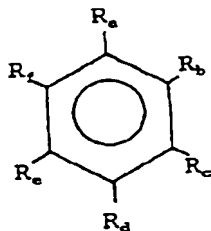
【式中、 R_1-N は、第二アミンの窒素原子が環原子として含まれておりそしてリチウムもしくはアルキレン基に反応性を示す置換基または未置換環原子が本質的に環に含まれていない複素環式環を表し、そしてRは、1から約20個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリールおよびアラルキル、並びにジオレフィンとビニルアリールモノマー類から得られる単位数が約25以下の短鎖長で低分子量のポリマー類、から成る群から選択される】で表される末端基を含んでいるエラストマー。

【請求項3】 請求項2のエラストマーを含むタイヤ、トレッドストック、サイドウォールまたはタイヤボディブライ。

【請求項4】 請求項2のエラストマーを含むパワーベルト。

【請求項5】 アニオン開始剤を触媒有効量で存在させて30から100重量%の量のジエンモノマーと0から70重量%の量のビニル芳香族炭化水素モノマーとを非プロトン溶媒中で重合させることを含む、低下したヒステリシスを示すポリマーの製造方法において、該アニオン開始剤が、式：

【化3】



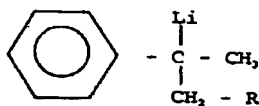
2

*として残りの R_a-R_f 基は、独立して、水素、1から6個の炭素原子を有するアルキルおよびシクロアルキルから成る群から選択される】で表されるジイソプロペニルベンゼン(a)と第二アミンの窒素原子が環原子として含まれておりそしてリチウムもしくはアルキレン基に反応性を示す置換基または未置換環原子が本質的に環に含まれていない複素環式環化合物(b)とを反応させることによって生じさせた前駆体である官能化剤(2)と、有機リチウム化合物(1)とを、反応させることによって製造したアニオン開始剤である方法。

10

【請求項2】 ジエンモノマーが寄与する単位が30から100重量%そしてビニル芳香族モノマーが寄与する単位が0から70重量%含まれているエラストマーにおいて、このエラストマーが、式：

【化2】

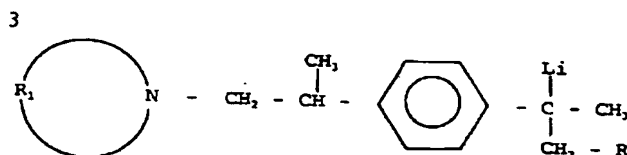


【式中、 R_a-R_f 基の2つはイソプロペニルであり、そして残りの R_a-R_f 基は、独立して、水素、1から6個の炭素原子を有するアルキルおよびシクロアルキルから成る群から選択される】で表されるジイソプロペニルベンゼン(a)と複素環式環にリチウムもしくはアルキレン基に反応性を示す置換基または未置換環原子が本質的に含まれていない、3から20個の環メチレン基を含んでいるアザシクロアルカン類、モルホリン、チオモルホリン、N-低級アルキル-ピペラジン、N-アリール-ピペラジン、1-(2-ビリジル)-ピペラジン、ピロール、3-ピロリン、ピラゾール、イミダゾール、インドール、インドリンおよびプリンから成る群から選択される複素環式環化合物(b)とを反応させることによって製造した前駆体である官能化剤(2)と、有機リチウム化合物(1)とを、反応させることによって製造したアニオン開始剤である方法。

30

【請求項6】 ポリエチレンおよびポリスチレンから成る群から選択されるポリマーにおいて、このポリマーが、式：

40 【化4】



〔式中、 R_1-N は、第二アミンの窒素原子が環原子として含まれておりそしてリチウムもしくはアルキレン基に反応性を示す置換基または未置換環原子が本質的に環に含まれていない複素環式環を表し、そしてRは、1から約20個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリールおよびアラルキル、並びにジオレフィンとビニルアリールモノマー類から得られる単位数が約25以下の短鎖長で低分子量のポリマー類、から成る群から選択される〕で表される末端基を含んでいるポリマー。

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

〔発明の分野〕本発明は、ジエンのモノマー類およびモノマー類をアニオン重合させて各ポリマー鎖の開始末端に複素環式第三アミン基を有するポリマーおよびコポリマーのエラストマー類を生じさせることに関する。より詳細には、本発明は、ジイソプロベニルベンゼンを逐次的に複素環式第二アミンに続いて有機リチウム化合物と反応させることによって生じさせたアニオン開始剤系を用いて、低下したヒステリシス特徴を示すジエンポリマー類およびコポリマー類を製造することに関する。

〔0002〕これらのポリマー類またはコポリマー類から製造した物品、例えばタイヤ、パワーベルトなどは、向上した反発弾性を示すと共に低下した転がり抵抗を示し、そして機械応力運転の間、低い熱蓄積を示す。

〔0003〕

〔発明の背景〕低下したヒステリシスを示すエラストマーのコンパンドを製造するのが望ましい。このようなエラストマー類をコンパンド化して物品、例えばタイヤ、パワーベルトなどを生じさせると、それらの反発弾性が向上すると共に転がり抵抗が低下し、そして機械応力がかかった時、低い熱蓄積を示す。

〔0004〕低いヒステリシスを示す製品を製造する以前の試みには、選択的反応性を示す促進剤の存在下で充填材-ゴム混合物を高温混合することによってコンパンド化用材料の補強を助長すること、コンパンド化用材料の表面酸化を生じさせること、テトラメチルジアミノベンゾフェノン(Michlerのケトン)、錫カップリング剤などを用いてポリマー類の停止末端を化学的に修飾すること、並びにそれらの上を表面グラフト化することなどが含まれていた。これらのアプローチは全て、エラストマーとコンパンド化用材料との間の相互作用を高めることを焦点にしたものであった。

〔0005〕また、種々の物性を改良するには、ゴムコンパンドの補強用充填材として用いるカーボンブラック

をそのゴム全体に渡って充分に分散させる必要があることも認識されていた。このような認識の1つの例が、公開されたヨーロッパ特許出願公開第0 316 255

A2号の中に与えられており、ここには、ハロゲン化ニトリル、複素環式芳香族の窒素含有化合物または安息香酸アルキルなどの如きキャッピング剤と金属末端を有するポリジエンとを反応させることによってポリジエン類のエンドキャッピング(end capping)を行う方法が開示されている。加うるに、この出願には、官能化された開始剤、例えばリチウムアミド類などを利用することでポリジエン鎖の両末端を極性基でキャップすることができることが開示されている。

〔0006〕Antkowiak他の米国特許第5, 153, 159号には、置換アルジミン類、ケチミン類および第二アミン類から成る群から選択される官能化剤(functionalizing agent)と有機リチウム化合物との反応生成物を用いて生じさせたアニオン重合開始剤が開示されている。これらの開始剤は、そのポリマー鎖の開始剤末端の所に官能部位を有する、低下したヒステリシスを示すエラストマーポリマー類を製造する目的で用いられているが、しかしながら、この開始剤を用いると、望ましくない副作用がもたらされる。これらの官能化剤を用いると窒素原子の所で重合が始まることから、初期速度が遅いと共に停止反応が起こることによって望ましくない分枝の生成が助長される。更に、このように窒素原子の所で始まる重合を用いる場合、副反応を制限するにはより低い反応温度を維持する必要があることから、利用できる重合技術はバッチ式のみである。

〔0007〕

〔発明の目的〕従って、本発明の1つの目的は、複素環式官能末端基を有するポリマー鎖を向上した開始率でもたらす開始剤を用いたアニオン重合方法を提供することにある。

〔0008〕本発明の別の目的は、炭素-リチウム開始の結果として生じる活性末端基を有する官能化されたポリマー類を提供することにある。

〔0009〕本発明の別の目的は、活性を示す末端基を有する官能化されたポリマー類を半バッチ式および連続商業方法で製造する方法を提供することにある。

〔0010〕本発明の別の目的は、高温で低下したヒステリシスを示す加硫性エラストマーコンパンドを提供することにある。

〔0011〕本発明の更に別の目的は、低下したヒステリシスを示す加硫性エラストマーコンパンドを製造する

方法を提供することにある。

【0012】本発明の更に別の目的は、低下した転がり抵抗を示す改良された空気入りタイヤを提供することにある。

【0013】以下に記述する如き発明および請求する発明を用いて、上記目的および以下の明細から明らかになるであろう他の目的と共に現存技術に対するそれらの有利さを達成する。

【0014】

【発明の要約】本発明は、溶媒の中にアニオン重合性モノマー類が1種以上入っている溶液を生じさせた後、開始剤を用いてこのモノマー類の重合を開始させる段階を通して、官能化されたポリマー類を製造する方法に関するものであり、この開始剤は、複素環式第二アミンとジイソプロピルベンゼン(DIPB)とを反応させることによって生じさせた前駆体である官能化剤(2)と有機リチウム化合物(1)との反応生成物の形態にあり、ここでは、この反応生成物から誘導される官能基がそのポリマー鎖の開始剤末端の所に組み込まれ、そしてクエンチングを行う前のポリマーは、もう一つの末端にその有機リチウム化合物由来のリチウム原子を持っている。本発明の方法では、開始剤末端の所に官能基Xを持っているポリマー鎖を有する官能化されたポリマー類が生じ、ここでの官能基Xは、有機リチウム化合物と前駆体である官能化剤との反応生成物であるX-Liから誘導される基であり、そしてここでは、ジイソプロピルベンゼン(DIPB)と、第二アミンの窒素原子を環原子として有する複素環式環含有化合物とを、予め反応させることによってこの前駆体である官能化剤を生じさせておく。この官能化されたポリマーのポリマー鎖は、クエンチングを行う前、このポリマー鎖が有するもう一つの末端、即ちリビング末端の所に、上記有機リチウム化合物由来のリチウム原子を有している。

【0015】本発明に従い、低下したヒステリシス特性を示す加硫性エラストマーポリマーを製造することができる。このエラストマーポリマーは、開始剤末端の所に官能基X[ここで、X-Liは、第二アミン由来の環の中に窒素原子を含んでいる複素環式環とDIPBとを反応させることによって生じさせた前駆体である官能化剤と有機リチウム化合物との反応生成物である]を持っている鎖を有しており、そしてこの反応生成物由来のリチウム原子がそのポリマーのリビング末端に付いていることで、クエンチングを行う前のポリマー鎖は、このポリマー鎖が有するもう一つの末端にリチウム原子を持っている。追加的に、このエラストマーポリマーを、このポリマー100重量部当たり約5から80重量部のカーボンブラックとブレンドする。

【0016】本発明に従って製造した加硫性エラストマー組成物が入っていると共にこのポリマー100重量部当たり約5から80重量部の量でカーボンブラックが入

っているゴムストックを用いて、低下した転がり抵抗を示す改良されたタイヤトレッド、サブトレッド、ボディーブライ、サイドウォールおよび他のタイヤ部品を単独か或は組み合わせて製造する。

【0017】

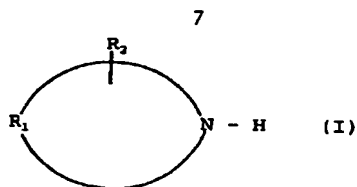
【発明の詳細な記述】以下に示す記述から明らかになるであろうように、本発明では、ジエンホモポリマーおよびコポリマーのエラストマー類のアニオン重合を行うに適した新規開始剤を提供する。これらの開始剤を用いて製造したポリマー類は、末端基として第三アミン含有複素環式環を含んでいる。これらの化合物を用いて製造した加硫性エラストマーコンパンドおよび物品は、有効な特性を示す、特に低下したヒステリシスを示す官能末端ポリマー類を含んでいる。ヒステリシスは、外部作因で変化した特性がその変化の原因が取り除かれた時その元の値に戻ることに欠乏として一般に知られている。コンパンド化してタイヤ、パワーベルトなどの如き製品を製造する時、これらのポリマー製品は、向上した反発弾性と低下した転がり抵抗を示すと共に、機械的応力がかかっている間、低い熱蓄積を示す。

【0018】本発明に従う開始剤はアニオン開始剤であり、そして複素環式環含有第二アミンとジイソプロピルベンゼン(DIPB)とを反応させることによって生じさせた前駆体である官能化剤(2)と有機リチウム化合物(1)とを反応させることによって、この開始剤を生じさせる。この有機リチウム化合物は一般式R-Liで表され、ここで、Rは、1から約20個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリールおよびアラルキル、並びにジオレフィンとビニルアリールモノマー類から得られる単位数が約25以下の短鎖長で低分子量のポリマー類、から成る群から選択される。典型的なアルキルにはn-ブチル、s-ブチル、メチル、エチル、イソプロピルなどが含まれる。シクロアルキルにはシクロヘキシル、シクロペンチルなどが含まれる。アルケニルにはアリル、ビニルなどが含まれる。アリールおよびアラルキル基にはフェニル、ベンジル、オリゴ(スチリル)などが含まれる。例となる短鎖長ポリマー類にはオリゴ(ブタジエニル)類、オリゴ(イソプレニル)類、オリゴ(スチリル)類などが含まれる。

【0019】この前駆体である官能化剤を製造する時の複素環式環含有第二アミンは、環の中に第二アミン基を1個のみ含んでいる如何なる複素環式化合物であってもよいが、但し、この複素環式化合物は、この第二アミン以外、リチウムもしくはDIPBに反応性を示す置換基を含むことができないことを条件とする。本発明で有効な代表的複素環式環化合物は式(1)：

【0020】

【化5】



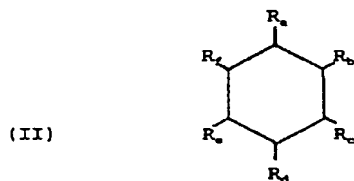
【0021】で表され、ここで、この式(I)の R_1-NH は、第二アミンの窒素原子が環原子として含まれておりそしてリチウムもしくはアルキレン基に反応性を示す置換基または未置換環原子が複素環式環に含まれてい

ない複素環式環化合物いずれかを表している。この式(I)で表される複素環式化合物には、これらに限定するものでないが、モルホリン、チオモルホリン、N-(低級アルキル)-ピペラジン、N-アリール-ピペラジン、1-(2-ビリジル)ピペラジン、ピロール、3-ピロリン、ピラゾール、イミダゾール、イミダゾリン、インドール、インドリン、プリンおよびアザシクロアルカン類などが含まれる。 R_1 は、好適には、 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-NR_2-(CH_2)_2-$ ；または

$-(CH_2)_p-$ であり、ここで、 p は、3から約20、好適には4から12の整数である。好適には、窒素原子と結合して全体で4から21個の環原子、好適には5から13個の環原子を有するアザシクロアルカン複素環式環を生じるメチレン基から、この R_1 基を生じさせる。この式(I)で表される複素環式環化合物は、リチウムまたはDIPBに反応性を示さない置換基 R_2 の1個以上、好適には1個から4個で任意に置換されていてもよく、この置換基には、これらに限定するものでないが、アルキル基およびシクロアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、シクロヘキシルなど、或はアリール基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アリールアルキル基などが含まれる。例となるアザシクロアルカン類は、 $HN(CH_2)_5$ 、即ちピペラジン、 $HN(CH_2)_6$ 、即ちピロリジン、 $HN(C_4H_9)_2$ 、即ちヘキサメチレンイミン、および $HN(CH_2)_8$ 、即ちドデカメチレンイミンである。他の好適な複素環式第二アミン類にはモルホリンおよびN-メチル-ピペラジンが含まれる。

【0022】これらの複素環式第二アミン類を、式(I) 40

【0023】
【化6】

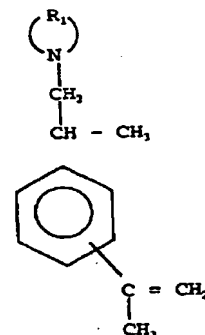


【0024】[式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 基の2つはイソプロベニル基であり、そして残りの R_1-R_6 基の各々は、独立して、水素であるか、或は1から6個の炭素原子を有するアルキルまたはシクロアルキル基である]で表されるジイソプロベニルベンゼン(DIPB)と反応させる。

【0025】DIPBと第二アミンとの反応生成物は、構造(III)：

【0026】
【化7】

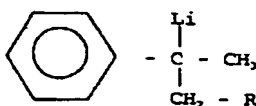
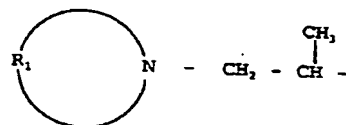
(III)



【0027】で表される、第三アミンを含んでいる前駆体である官能化剤の生成をもたらす。好適には、このDIPBと複素環式第二アミンとを少なくとも1:1の比率で反応させ、その結果として、このDIPB上に存在しているペンダント型の第二イソプロベニル基を反応させないまま残存させて、次の有機リチウム化合物との反応で用いる。さらなる精製を行うことなしにこの前駆体である官能化剤を用いる場合、好適には非プロトン溶媒、例えばヘキサン内でこの官能化剤の生成を行う。また、更に使用する前にこの前駆体である官能化剤の精製を行ってもよい。

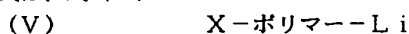
【0028】(1)複素環式環含有第二アミン(式I)とジイソプロベニルベンゼン(式II)とを反応させることによって前駆体である官能化剤を生じさせた後、(2)段階(1)で生じさせた前駆体である官能化剤(式III)とRLiとを反応させることで、式(V)：

【0029】
【化8】



【0030】〔式中、Rは、前に定義したRであり、そしてR₁-N複素環式基は、式(1)で表される複素環式環化合物から第二アミノの水素(R₁-NH)を除去した後残存する基である〕で表される如き官能化剤であるX-Liを生じさせる。

【0031】本発明の開始剤、即ち官能化剤を用いてモノマー類を重合させることで、「リビング(living)ポリマー類」を生じさせる。この官能化剤X-Liの官能化基Xを含んでいる「リビングポリマー」の一般式は、式(V)：



で表され、ここで、このポリマーは、上に示したジエンホモポリマー類、モノビニル芳香族のホモポリマー類、ジエン/モノビニル芳香族のランダムコポリマー類およびブロックコポリマー類のいずれかであり、そしてXは、リチウム原子がモノマー類の重合を開始させてその官能化剤から離れた後に残存している、この官能化剤由来の基、即ち官能化基であり、これは移動してそのポリマー鎖に沿って運ばれる。このリチウムは、重合が継続している間、その成長している鎖に沿って動く。本明細書の上に示したように、その成長するポリマー鎖のもう一つの末端がその反応生成物X由来のリチウム原子をこの反応をクエンチするまで持っていることは明らかである。

【0032】官能化剤とも呼ぶ本開始剤はアニオン開始剤であり、これの製造は、本発明に従い、その前駆体である官能化剤を無水の非プロトン溶媒、例えばヘキサンなどの中に入れた溶液を製造することを通して実施可能である。次に、この溶液に、同じか或は同様な溶媒に入れた有機リチウム触媒(RLi)を加える。この前駆体である官能化剤とRLiとを適当な時間、例えば25℃で24時間か或は50℃で20分間反応させるが、その後の触媒は使用の準備ができています。アニオン重合を同じか或は匹敵する溶媒の中で実施する限り、上記溶媒を除去する必要はない。上記2種反応体の量は、1.0ミリモルの有機リチウム触媒に対して約0.2から3.0ミリモルの前駆体官能化剤から成る範囲であり、等モルが好適である。多様な反応温度および時間を用いることができ、そしてそれらも本発明の範囲内に入ることを、本分野の技術者は理解するであろう。

【0033】重合過程で用いるべき開始剤、即ち官能化剤の量は、望まれているポリマーの種類に依存している。有効な開始剤レベルは、この重合系に仕込むモノマー100g当たり通常約0.25から100、好適には0.50から2.0ミリ当量の有効リチウムから成る範

囲である。有効リチウムは、水などの如き不純物と反応した後、ポリマー鎖を開始させてそれを成長させる能力を有するリチウムの量である。

【0034】上に示したように、本開始剤は官能化剤として働き、そしてこれを、アニオンの重合する全てのポリマー、例えばポリブタジエン、ポリイソブレンなどの如きポリジエン類、およびそれらとモノビニル芳香族、例えばスチレン、アルファ-メチルスチレンなどか或はトリエン類、例えばミルセンなどとのコポリマー類、並びに有機リチウムのアニオン開始剤で重合を生じ得ることが知られている他のポリマー類、例えばポリエチレン、ポリ(ビニル芳香族炭化水素)類、例えばポリスチレンなどの製造で開始剤として用いる。従って、このようなエラストマー類には、ジエンのホモポリマー類、並びにそれらとモノビニル芳香族モノマー類とのコポリマー類が含まれる。例となるジエンホモポリマー類は、4から約12個の炭素原子を有するジオレフィンモノマー類から製造されるホモポリマー類である。例となるビニル芳香族ポリマー類は、8から約20個の炭素原子を有するモノマー類から製造されるポリマー類である。好適なポリマー類は、ポリブタジエンおよびポリイソブレンなどの如きジエンホモポリマー類、およびスチレンブタジエンゴム(SBR)などの如きコポリマー類を含むエラストマー類である。ポリマー類およびコポリマー類は、ジエン単位を約100から30重量%そしてモノビニル芳香族炭化水素またはトリエン単位を約0から70重量%含んでいてもよく、全体で100%である。本発明のポリマー類およびコポリマー類が示す1, 2-マイクロ構造含有量は約8から約100%の範囲になる可能性があり、好適なポリマー類またはコポリマー類が示す1, 2-マイクロ構造含有量は約10から70%であり、この含有量は、ジエン含有量を基準にした含有量である。

【0035】このコポリマー類は、好適には、本技術分野で知られているように、このポリマー類を生じるモノマー類を同時に共重合させてAとBのモノマー類をランダムに分布させることで得られる、ランダムなコポリマー類である。本技術分野で知られているように、B-A-Bポリマー類を生じるモノマー類を個別に重合させることによってブロックコポリマー類、例えばポリ(b-B-b-A-b-B)が得られる。ポリ(スチレン-ブタジエン-スチレン)を含む上記ブロックコポリマー類は熱可塑性を示すエラストマー類である。

【0036】通常、アニオン重合に通常の溶媒、例えばヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、テトラヒドロフ

10

20

30

40

50

ランなどの中で重合を実施する。バッチ式、半バッチ式および連続重合などの如き重合技術を用いることができる。本発明の新規な開始剤はブタジエン、イソプレンおよびスチレンを半バッチ式および連続重合させるに特に有効性を示す、と言うのは、窒素原子から始まる開始を示す開始剤またはリチウムアミド類が用いられていた従来の技術では、一般に、全モノマー類が重合する前に自己停止が起こる重合がもたらされていたからである。

【0037】任意に、この重合材料に改質剤を添加することで、共重合におけるランダム化を助長すると共にビニル含有量を高めることができる。その量は、リチウム1当量当たり0から90当量以上の範囲である。この量は、改質剤の種類、望まれるビニルの量、用いるスチレンのレベル、重合温度、並びにこの開始剤を生じさせる目的で選択した前駆体である官能化剤などに依存する。

【0038】改質剤として有効性を示す化合物は有機化合物であり、これらには、酸素または窒素のヘテロ原子を有していると共に結合していない電子対を有している化合物が含まれる。その例には、モノおよびオリゴアルキレングリコール類のジアルキルエーテル類、「クラウン」エーテル類、第三アミン類、例えばテトラメチルエチレンジアミン (TMEDA)、テトラヒドロフラン (THF)、THFオリゴマー類、例えば米国特許第4,429,091号などの中に記述されている如き線状および環状オリゴマー状のオキソラニルアルカン類などが含まれる。

【0039】適切な反応容器に1種以上のモノマー類と溶媒を仕込んだ後、上に記述した改質剤と開始剤溶液を加えることによって、重合を開始させる。無水の嫌気性条件下でこの操作を実施する。これらの反応体を約-30℃から150℃の温度に加熱して約0.15から24時間攪拌する。重合が終了した後、1種以上の方法でそのポリマー生成物の停止を行う。例えば、プロトン系のクエンチング剤を用いることで単官能ポリマー鎖を生じさせることができる。水、蒸気またはアルコール、例えばイソプロパノールの中でクエンチングを実施するか、或は他の適切な何らかの方法でクエンチングを実施してもよい。

【0040】また、別の反応性分子を用いてこのポリマーの停止を行うことで二官能ポリマーを生じさせることも可能である。その例には、四塩化錫、Michlerのケトン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1-アルキル置換ピロリドン類、例えばメチル、1-メチル-2-ピロリドン、エチル、プロピル、ブチルなど、1-アリール置換ピロリドン類、例えばフェニルなど、特定のシッフ塩基などが含まれる。

【0041】反応性分子のさらなる例には、米国特許第5,066,729号(これの主題事項は引用することによって本明細書に組み入れられる)の中に記述されている停止剤が含まれる。本発明の実施を単に試験停止剤

に限定するものでないことは理解されるべきである、と言うのは、ポリマーに結合している炭素-リチウム部分に反応性を示す他の化合物を選択して望まれる官能基を与えることも可能であるからである。更に、以下に示す実施例の中に示すように、カップリング剤を用いることでそのポリマー鎖の両末端に官能基Xを持たせたポリマー類を生じさせることによって、その後コンバンド化したポリマー類のヒステリシスを更に低くすることも可能であり、このカップリング剤には、SnCl₄、ジメチルケイ素ジクロライド、ジハロアルカン類、例えばジブプロモエタンおよびジブプロモキシレンなど、エステル類、例えば安息香酸メチル、ホスホントリリック(phosphonitric)クロライドの三量体および四量体などが含まれる。

【0042】通常、このポリマーとクエンチング剤とを約30から120℃の温度で約0.05から約2時間混合することによるクエンチングを実施することで、反応の完結を確保する。シッフ塩基などの如き官能化剤を用いて停止させたポリマー類に、その後、アルコールを用いるか或は本明細書の上に記述した如き他のクエンチング剤を用いたクエンチングを受けさせる。

【0043】最後に、ドラム乾燥、押出し機乾燥、真空乾燥などを用いてそのポリマーから溶媒を除去するが、ここでは、水、アルコールまたは蒸気を用いた凝固と組み合わせ乾燥を行ってもよい。水または蒸気による凝固を用いる場合、オープン乾燥を行うのが望ましい可能性がある。

【0044】本発明のポリマー類は、その頭部に官能基を含んでいるか、或はカップリングを行う場合、その鎖の停止末端のみでなくこのポリマー鎖の両末端に官能基を含んでいる。これらの官能基は、カーボンブラックなどの如きコンバンド化用材料に親和性を示し得る。このようなコンバンド化を行うことによって、低下したヒステリシスを示す製品がもたらされるが、このことは、この製品が向上した反発弾性と低下した転がり抵抗を示すと共に、機械応力を受けた時、低下した熱蓄積を示すことを意味している。本発明のポリマー類は、タイヤ、パワーベルトなどを含む製品の製造で有効性を示す。転がり抵抗が低いことは、勿論、ラジアルと同様にバイアスブライ型の空気入りタイヤにとって有益な特性であり、従って、本発明の加硫性エラストマー組成物を用いてトレッドストック、サイドウォール、ボディブライ、そしてその他、上記タイヤの部品を生じさせることができる。

【0045】本発明のポリマー類は、トレッドストックコンバンドに入れるゴム100部として利用可能であるか、或は通常に用いられている任意のトレッドストックゴムとこれらをブレンドしてもよく、このトレッドストックゴムには、天然ゴム、合成ゴムおよびそれらのブレンド物が含まれる。本発明のポリマー類を通常のゴムと

10

20

30

40

50

ブレンドする場合、このゴムの量が低い限りその量を幅広く変化させることができ、この量には全ゴム量の約10から20重量%が含まれる。この最小量は主にその望まれるヒステリシス低下度合に依存するであろうことは理解されるであろう。

【0046】全ての形態のカーボンブラックと一緒にこのポリマー類をコンパンド化することができ、このカーボンブラックの量は、ゴム100部当たり約5から80重量部(phr)の範囲であり、約35から65phrが好適である。公知の加硫剤を約0.1から10phrの量で用いた通常様式で、その補強されたゴムコンパンドの硬化を行うことができる。適切な加硫剤の一般的開示に関しては、Kirk-Othmer著「Encyclopedia of Chemical Technology」、第3版、Wiley Interscience、N. Y.、1982、20巻、365-468頁、特に390-402頁の「Vulcanization Agents and Auxiliary Materials」を参考にすることができる。単独もしくは組み合わせて加硫剤を用いることができる。

【0047】標準的なゴム混合装置および操作を用い、本明細書で官能化したポリマー類をカーボンブラックおよび他の通常ゴム添加剤、例えば充填材、可塑剤、抗酸化剤、硬化剤などと一緒にコンパンド化もしくは混合することによって、本発明の加硫性エラストマー組成物を製造することができる。上記エラストマー組成物に通常のゴム加硫条件を用いた加硫化を受けさせると、低下したヒステリシス特性を示し得ることで、これらは、低下した転がり抵抗を示すタイヤのためのトレッドゴムとして用いるに特に適合している。

【0048】本発明に従って製造するエラストマー類の製造およびそれが示す特性を示す目的で、実施例1から18では、等モル量でジイソプロベニルベンゼンとヘキサメチレンイミンとを反応させることで2-(1-ヘキサメチレンイミノ)-プロピル-3-イソプロベニルベンゼン(HMIPB)を生じさせることによって製造した前駆体である官能化剤を、不活性雰囲気下でs-ブチルリチウムで処理することにより、官能開始剤の製造を行った。次に、この開始剤を用いて、エラストマーの製造を不活性雰囲気下の溶液中で行った。イソプロパノールを用いたクエンチングまたはSnCl₄を用いたカップリングを停止反応に含めた。これらの開始剤を用いた重合の実施では、上で述べたように、本発明の範囲から逸脱しない限り、本技術分野で知られている種々の技術を用いることができる。

【0049】

【実施例】

実施例1

加熱乾燥して窒素バージした1ガロンのステンレス鋼製反応槽を、n-ブチルリチウムが10ミリモル入ってい

るヘキサンを用いた濯ぎで処理した後、1, 3-ブタジエンを500gそしてヘキサンを2000g仕込んだ。等量で2-(1-ヘキサメチレンイミノ)-プロピル-3-イソプロベニルベンゼン(HMIPB)とs-ブチルリチウムとをヘキサン中1モル規定濃度で2時間25℃で反応させ、続いてヘキサン中0.02モル規定になるように希釈した後、65℃で15分間加熱することによって、官能性を示す開始剤の製造を行った。この1ガロンの反応槽に上記官能開始剤を4.5ミリモルの仕込み量で加え、そして重合が完了するまで重合を50℃で4時間進行させた。重合が終了した後、イソプロパノールを用いてこの反応のクエンチングを行い、そしてドラム乾燥でポリマーを回収した。この回収したポリブタジエンの分子量は140,700であり、そのM_w/M_nは1.31であり、そしてそのマイクロ構造は、シス-1,4-単位を36.5%、トランス-1,4-単位を52.7%、そしてビニル単位を10.8%含んでいた。

【0050】実施例2

実施例1と同様にして1ガロンの反応槽を調製した後、スチレンを100g、1, 3-ブタジエンを400gそしてヘキサンを2000g仕込んだ。等量でHMIPBとs-ブチルリチウムとをヘキサン中0.02モル規定濃度で15分間65℃で反応させることによって、官能性を示す開始剤を生じさせた。次に、上記反応槽にこの官能開始剤を4.5ミリモル仕込み、そしてランダム化剤として、かつブタジエンモノマーが寄与する単位のビニル含有量を高める目的で、2,2-ジ(テトラヒドロフリル)プロパンを2.25ミリモル仕込んだ。この重合を55℃で2時間行った。イソプロパノールを用いてこの反応のクエンチングを行い、そしてドラム乾燥でSBRコポリマーを回収した。このSBRコポリマーの分子量は155,100であり、そのM_w/M_nは1.31であり、そしてブタジエンモノマーが寄与する単位内のビニル含有量は68.2%であり、そしてスチレンを21.9重量%含有していた。

【0051】実施例3(比較)

実施例2の操作に従って対照SBRコポリマーの製造を行ったが、しかしながら、ここでは、4.5ミリモルのn-ブチルリチウムのみから成る開始剤を用いた。この回収したSBRコポリマーの分子量は134,800であり、そのM_w/M_nは1.32であり、そしてブタジエンモノマーが寄与する単位内のビニル含有量は69.3%であり、そしてスチレンを22.2重量%含有していた。

【0052】実施例4から10

これらの実施例では、半バッチ式方法でSBRを製造することを示す。表1に示すように、示した量でHMIPBとs-ブチルリチウムまたはn-ブチルリチウムとをヘキサン中0.10モル規定溶液内で10から15分間95℃で反応させることによって官能開始剤の製造を行

った。追加的に、ランダム化剤として、かつブタジエンが寄与する単位のビニル含有量を高める目的で、各触媒系で2, 2-ジ(テトラヒドロフリル)プロパンを0.25ミリモル用いたが、但し実施例6で用いたランダム化剤の量は0.2ミリモルのみであった。

【0053】実施例4から10の各々において、鋼製反応槽に、ヘキサン中0.1モル規定濃度で調製した官能化開始剤を表1に示す反応量で仕込むと共に、改質剤を仕込んだ。

【0054】この反応槽に、ヘキサンの中に入っている65%1, 3-ブタジエン/35%スチレンのブレンド物を90から100℃で90から105分間かけて計量して加えることで、重合を生じさせた。イソプロパノール*

* (i-PrOH) またはSnCl₄、カップリング剤を用いて重合を停止させた後、ドラム乾燥でこのコポリマー類を回収した。この回収したスチレン-ブタジエンコポリマー類の特性を表1に示す。ポリマーの分析をGPCで行うことで分子量値を入手し、そしてNMRを用いて、パーセントとして表すジエン単位の1, 2-含有量を入手すると共に結合スチレンおよびスチレンブロックのパーセントを入手した。追加的に、実施例6および10で回収したコポリマー類はそれぞれ40%および66%のカップリングを示した。実施例4は、通常のアニオン重合を特徴づける対照である。

【0055】

【表1】

表 1

実施例番号	4	5	6	7	8	9	10
アニオン開始剤	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	s-BuLi	s-BuLi	s-BuLi	s-BuLi
ミリモル (BuLi)	5	5.5	5.5	6	5	3.7	4
HMIPS (ミリモル)	0	5.5	5.5	4.5	4.5	3.7	4
停止剤	i-PrOH*	i-PrOH	SnCl ₄	i-PrOH	i-PrOH	i-PrOH	SnCl ₄
収率(%)	95	94	95	90	92	91	96
M _n , 100°C.	40	47	162	29	Low	64	110
1, 2%	17.7	18.9	18.5	17.8	15.1	18	18.6
結合スチレン%	36.1	36.8	37.7	36.4	34.4	35.4	36.4
ブロックスチレン%	8.4	12.5	16.8	10.6	9.2	14.1	17.4
M _n /1000	134.7	126.9	199.5	110.6	88.7	147.1	214.5
M _w /1000	167.8	170.6	434.6	141	112	209	547.3
M _w /M _n	1.25	1.34	2.18	1.27	1.26	1.42	2.55

【0056】実施例11 (比較)

リチウムピロリジニドとリチウムヘキサメチレンイミドとの50/50混合物から成るアニオン開始剤系を用い、実施例4から10の操作に従って、半バッチ式重合を行った。重合が消滅して、達成されたモノマーの変換率は65%のみであった。

【0057】実施例12および13

実施例1で回収したポリブタジエンポリマーと50pbwのカーボンブラックおよび10pbwのナフテン油とを標準的な硫黄硬化剤と一緒にコンパンド化した後加硫を受けさせたコンパンド (実施例12) が示す50℃のtan δは0.093であった。

【0058】実施例1の操作に従ってポリマーの製造を行ったが、しかしながら、ここでは、上記官能化開始剤をs-ブチルリチウムに置き換えた。実施例13では、その回収した対照ポリブタジエンポリマーと50pbwのカーボンブラックおよび10pbwのナフテン油とを標準的な硫黄硬化剤と一緒にコンパンド化した。この元

のポリブタジエンは下記の特徴: 10%のビニル含有量、94, 200のM_n、1.23のM_w/M_n、を示しており、そしてその回収した加硫ゴムが示す50℃のtan δは0.186であった。

【0059】実施例14および15

実施例2および3で調製したスチレン-ブタジエンコポリマーの各々を、50pbwのカーボンブラックおよび10pbwのナフテン油と一緒にコンパンド化した後、硫黄で硬化させた。実施例2のスチレン-ブタジエンコポリマーをコンパンド化したコンパンド (実施例14) が示す50℃のtan δは0.128であった。実施例3のスチレン-ブタジエンコポリマーをコンパンド化したコンパンド (実施例15) が示す50℃のtan δは0.230であった。

【0060】実施例16から18

回収した半バッチ式スチレン-ブタジエンコポリマー類を、このコポリマー100重量部当たり15pbwのナフテン油および48.5pbwのカーボンブラックと一

緒にコンパンド化した。実施例16で用いたコポリマーは実施例4で回収したSBRコポリマーであった。実施例17で用いたコポリマーは実施例7で回収したSBRコポリマーであった。実施例18で用いたコポリマーは実施例6で回収したSBRコポリマーであった。実施例4のコポリマーを含んでいる実施例16(対照)が示す50℃の $\tan \delta$ は0.179でありそしてこのコンパンドが100℃で示す ML_1 は61であった。実施例17が示す50℃の $\tan \delta$ およびこのコンパンドが100℃で示す ML_1 は、それぞれ0.127および60であり、そして実施例18が示すそれらはそれぞれ0.108および87であった。

【0061】 $\tan \delta$ 値が低くなることはヒステリシスが改良されたことを表すことから、本発明の開始剤を用いて製造した実施例7および6のコポリマー類をそれぞれ含んでいる実施例17および18が実施例16の対照ポリマーに対して最も好ましいヒステリシス改良を示すことが容易に分かる。

【0062】結論として、ホモポリマー類と同様に、モノビニル芳香族モノマー類またはトリエン類とのコポリマー類を生じさせるための、ジエンモノマー類のアニオン重合で、本発明の開始剤が有効性を示すことは、上記実施例および明細開示から明らかであろう。その結果として生じるエラストマー状ポリマー類は、開始部位に官能基を有していると共に、停止「リビング」末端の所にリチウム原子を有している。クエンチングを行った後でもまだこのポリマー類はその開始部位の所に官能基を保持しており、これによって、カーボンブラックとの均一で均質な混合が助長される。その結果として、これらのポリマー類を含んでいる加硫性エラストマーコンパンドは改良されたヒステリシスを示し、これによって、タイヤにおける転がり抵抗が低くなると共に、燃料経済性が改良される。加うるに、このリチウムで停止させたポリマー類に、末端官能基を与える化合物を用いたクエンチングを受けさせることができ、それによって、二官能ポリマー鎖を得ることができる。

【0063】実施例19から23

以下に示す実施例では、James Hallが1992年12月22日付けで提出した共出願米国特許連続番号995,118(これは引用することによって本明細

書に組み入れられる)の実施例3から12に開示されているインサイチュール分散重合技術を利用して、スチレンとブタジエンのゴム組成物を調製した。実施例19は比較実施例であり、ここでは、*n*-ブチルリチウム開始剤を用いた。実施例20では、(a)*n*-ブチルリチウムと、(b)ピロリジンとジイソプロベニルベンゼンとを等モル量で反応させた生成物とを、1:1のモル比で用いて生じさせた開始剤(PYRPB)を用いた。実施例21では、(a)*n*-ブチルリチウムと、(b)ピベリジンとジイソプロベニルベンゼンとを等モル量で反応させた生成物とを、1:1のモル比で用いて生じさせた開始剤(PIPPB)を用いた。実施例22では、(a)*n*-ブチルリチウムと、(b)ヘキサメチレンイミンとジイソプロベニルベンゼンとを等モル量で反応させた生成物とを、1:1のモル比で用いて生じさせた開始剤(HMIPB)を用いた。実施例23では、(a)*n*-ブチルリチウムと、(b)ジエチルアミンとジイソプロベニルベンゼンとを等モル量で反応させた生成物とを、1:1のモル比で用いて生じさせた開始剤を用いた。回収したスチレン-ブタジエンゴム(SBR)ポリマー類が示す特性、並びに上記SBRポリマー類をゴム100重量部当たり48.5重量部のカーボンブラックおよび15重量部のナフテン油と一緒にコンパンド化して硫黄で硬化させた加硫ゴムが示す特性を、表2に示す。

【0064】本発明をこの開示した特定の前駆体である官能化剤および有機リチウム化合物に限定するものでなくかつ個々の改質剤もしくは溶媒いづれかに限定するものでないことを理解すべきである。同様に、これらの実施例は単にこの主題発明の実施を説明する目的で示したものであり、本発明の制限を構成するものでない。分野の技術者は、本明細書の上で行った開示に従って容易に他のモノマー類および工程条件を選択することができるであろう。

【0065】従って、本明細書で開示した変数はいずれも本明細書で開示して記述した本発明の範囲から逸脱することなく容易に決定および調節可能であると考えられる。更に、本発明の範囲は添付請求の範囲の範囲内に入る全ての修飾および変形を包含している。

【0066】

【表2】

表 11

実施例番号	19	20	21	22	23
開始剤	n-BuLi	n-BuLi+PIRFB	n-BuLi+PIPPB	n-BuLi+HMIPB	n-BuLi+ET,NPB
停止剤	Me ₂ SiCl ₂	Me ₂ SiCl ₂	Me ₂ SiCl ₂	Me ₂ SiCl ₂	Me ₂ SiCl ₂
カップリング(%)	37	65	72	67	54
GPC					
M _n	112,500	103,200	121,300	110,000	95,600
M _w /M _n	1.92	1.9	1.82	1.73	1.76
H NMR					
1,2-ビニル%	21.4	21.2	20.4	20.5	19.7
スチレン%	44	43.2	44.7	41.8	41.3
ブロックスチレン%	8.5	11.9	16.7	9.1	8.2
ML-4 @ 100°C.	45	56	63	34	38

加硫ゴムの特性

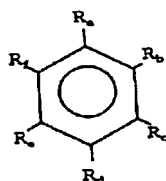
ML-4 @ 100°C.	53	73	66	64	50
TAN DELTA @ 23°C	0.283	0.188	0.215	0.166	0.253
TAN DELTA @ 50°C	0.203	0.166	0.135	0.106	0.19

【0067】本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【0068】1. アニオン開始剤を触媒有効量で存在させて30から100重量%の量のジエンモノマーと0から70重量%の量のビニル芳香族炭化水素モノマーとを非プロトン溶媒中で重合させることを含む、低下したヒステリシスを示すポリマー類の製造方法において、該アニオン開始剤が、式：

【0069】

【化9】



【0070】【式中、R_a-R_f基の2つはイソプロベニルであり、そして残りのR_a-R_f基は、独立して、水素、1から6個の炭素原子を有するアルキルおよびシクロアルキルから成る群から選択される】で表されるジイソプロベニルベンゼン(a)と第二アミンの窒素原子が環原子として含まれておりそしてリチウムもしくはアルキレン基に反応性を示す置換基または未置換環原子が本質的に環に含まれていない複素環式環化合物(b)とを反応させることによって生じさせた前駆体である官能化剤(2)と、有機リチウム化合物(1)とを、反応させることによって製造したアニオン開始剤である方法。

【0071】2. 該複素環式環化合物が、

【0072】

【化10】



【0073】を含み、ここで、R₁が、3から約20個の環メチレン基を表し、そしてこれらのメチレン基の各々が、独立して、置換されていないか、或はリチウムまたはジイソプロベニルベンゼンに反応性を示さない置換基で置換されている第1項の方法。

【0074】3. 該R₁中のメチレン基の各々が、独立して、置換されていないか、或はアルキル、シクロアルキル、アリール、アルコキシ、アリールアルキルおよびアルコシアルキル基を含む群から選択される1個以上の置換基で置換されている第2項の方法。

【0075】4. 該複素環式環化合物がビペリジン、ピロリジン、ヘキサメチレンイミン、ドデカメチレンイミン、モルホリン、チオモルホリン、N-メチル-ピペラジン、N-アリール-ピペラジン、1-(2-ピリジル)-ピペラジン、ピロール、3-ピロリン、ピラゾール、イミダゾール、インドール、インドリンおよびプリンから成る群から選択される第1項の方法。

【0076】5. 該複素環式環化合物が、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルコキシ、アリールアルキルおよびアルコシアルキル基を含む群から選択される1個以上の置換基で置換されている第4項の方法。

【0077】6. ジエンモノマーが寄与する単位が30から100重量%そしてビニル芳香族モノマーが寄与する単位が0から70重量%含まれているエラストマー

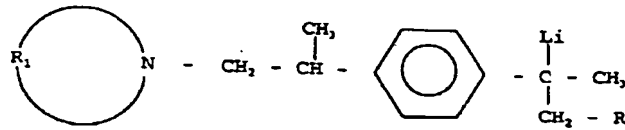
30

40

50

21

において、このエラストマーが、式：
【0078】



*【化11】

*

22

【0079】【式中、 $\text{R}_1\text{---N}$ は、第二アミンの窒素原子が環原子として含まれておりそしてリチウムもしくはアルキレン基に反応性を示す置換基または未置換環原子が本質的に環に含まれていない複素環式環を表し、そしてRは、1から約20個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリールおよびアラルキル、並びにジオレフィンとビニルアリールモノマー類から得られる単位数が約25以下の短鎖長で低分子量のポリマー類、から成る群から選択される】で表される末端基を含んでいるエラストマー。

【0080】7. 該複素環式環化合物が、

【0081】

【化12】



【0082】を含み、ここで、 R_1 が、3から約20個の環メチレン基を表し、そしてこれらのメチレン基の各々が、独立して、置換されていないか、或はリチウムまたはジイソプロベニルベンゼンに反応性を示さない置換基で置換されている第6項のエラストマー。

【0083】8. 該 R_1 中のメチレン基の各々が、独立して、置換されていないか、或はアルキル、シクロアルキル、アリール、アルコキシ、アリールアルキルおよびアルコキシアルキル基を含む群から選択される1個以上の置換基で置換されている第7項のエラストマー。

【0084】9. 該複素環式環化合物がピペリジン、ピロリジン、ヘキサメチレンイミン、ドデカメチレンイミン、モルホリン、チオモルホリン、N-メチル-ピペラジン、N-アリール-ピペラジン、1-(2-ピリジル)-ピペラジン、ピロール、3-ピロリン、ピラゾール、イミダゾール、インドール、インドリンおよびプリンから成る群から選択される第6項のエラストマー。

【0085】10. 該複素環式環化合物が、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルコキシ、アリールアルキルおよびアルコキシアルキル基を含む群から選択される1個以上の置換基で置換されている第9項のエラストマー。

【0086】11. エラストマー100重量部当たり5から80重量部の量でカーボンブラックを追加的に含んでいる第6項のエラストマー。

【0087】12. 0.1から10phrの量で加硫

剤を追加的に含んでいる第6項のエラストマー。

【0088】13. 第6項のエラストマーを含むタイヤ、トレッドストック、サイドウォールまたはタイヤボディーブライ。

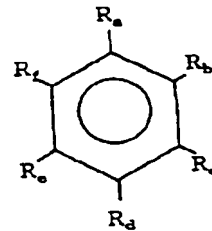
【0089】14. 第6項のエラストマーを含むパワーベルト。

【0090】15. アニオン開始剤を触媒有効量で存在させて30から100重量%の量のジエンモノマーと0から70重量%の量のビニル芳香族炭化水素モノマーとを非プロトン溶媒中で重合させることを含む、低下したヒステリシスを示すポリマーの製造方法において、該アニオン開始剤が、式：

20

【0091】

【化13】



【0092】【式中、 $\text{R}_a\text{---R}_f$ 基の2つはイソプロベニルであり、そして残りの $\text{R}_a\text{---R}_f$ 基は、独立して、水素、1から6個の炭素原子を有するアルキルおよびシクロアルキルから成る群から選択される】で表されるジイソプロベニルベンゼン(a)と複素環式環にリチウムもしくはアルキレン基に反応性を示す置換基または未置換環原子が本質的に含まれていない、3から20個の環メチレン基を含んでいるアザシクロアルカン類、モルホリン、チオモルホリン、N-低級アルキル-ピペラジン、N-アリール-ピペラジン、1-(2-ピリジル)-ピペラジン、ピロール、3-ピロリン、ピラゾール、イミダゾール、インドール、インドリンおよびプリンから成る群から選択される複素環式環化合物(b)とを反応させることによって製造した前駆体である官能化剤(2)と、有機リチウム化合物(1)とを、反応させることによって製造したアニオン開始剤である方法。

【0093】16. 該有機リチウム化合物が一般式 RLi で表され、ここで、Rが、1から約20個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリールおよびアラルキル、並びにジオレフィンとビニルアリールモノマー類から得られる単位数が

23

約25以下の短鎖長で低分子量のポリマー類、から成る群から選択される第15項の方法。

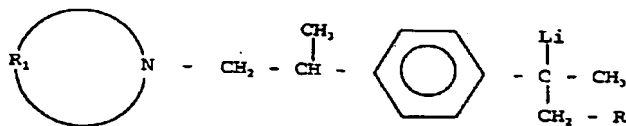
【0094】17. ヘキサメチレンイミンとジイソプロペニルベンゼンを反応させることによって該前駆体である官能化剤を生じさせる第15項の方法。

【0095】18. 該複素環式環化合物がピペリジン、ピロリジン、ヘキサメチレンイミンおよびドデカメチレンイミンから成る群から選択される第15項の方法。

【0096】19. 該複素環式環化合物が、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルコキシ、アリールアルキルおよびアルコキシアルキル基を含む群から選択される1個以上の置換基で置換されている第18項の方法。

【0097】20. 該前駆体である官能化剤を生じさせる段階が、該ジイソプロペニルベンゼンと該複素環式環化合物とを少なくとも1対1の範囲の比率で反応させる段階を含む第15項の方法。

*



【0104】〔式中、 R_1-N は、第二アミンの窒素原子が環原子として含まれておりそしてリチウムもしくはアルキレン基に反応性を示す置換基または未置換環原子が本質的に環に含まれていない複素環式環を表し、そしてRは、1から約20個の炭素原子を有するアルキル、

24

*【0098】21. 該ジイソプロペニルベンゼンと該前駆体である官能化剤とを反応させる段階が、無水の非プロトン溶媒の中に該有機リチウム化合物1ミリモル当たり約0.2から3.0ミリモルの量で該前駆体である官能化剤が入っている溶液を生じさせる段階を含む第15項の方法。

【0099】22. 該ポリマーがポリブタジエンを含む第15項の方法。

【0100】23. 該ポリマーがスチレンブタジエンゴムを含む第15項の方法。

【0101】24. 該重合が半バッチ式または連続重合である第15項の方法。

【0102】25. ポリエチレンおよびポリスチレンから成る群から選択されるポリマーにおいて、このポリマーが、式：

【0103】

〔化14〕

シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリールおよびアラルキル、並びにジオレフィンとビニルアリールモノマー類から得られる単位数が約25以下の短鎖長で低分子量のポリマー類、から成る群から選択される〕で表される末端基を含んでいるポリマー。